

Docket No.: M1071.1877
515-0470/MG

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Koji Hattori

Application No.: Not Yet Assigned

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: METHOD FOR MAKING MONOLITHIC
CERAMIC CAPACITOR

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-334580	November 19, 2002

Application No.: Not Yet Assigned

Docket No.: M1071.1877

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: November 18, 2003

Respectfully submitted,

By 
Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorneys for Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 9 日
Date of Application:

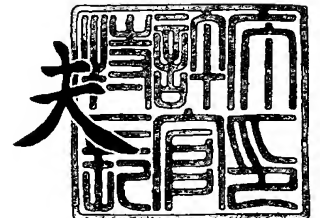
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 4 5 8 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 3 4 5 8 0]

出 願 人 株式会社村田製作所
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 1 1 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 30-0776

【提出日】 平成14年11月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの製造方法

【請求項の数】 7

【国際特許分類】 H01G 4/12
H01G 4/30

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号
株式会社村田製作所内

【氏名】 服部 康次

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号
株式会社村田製作所内

【氏名】 穂吉 哲平

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代理人】

【識別番号】 100117477

【弁理士】

【氏名又は名称】 國弘 安俊

【電話番号】 06(6101)1266

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 132493

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】**【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0200746**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電膜と導電膜との間に複数枚のセラミックグリーンシートを介装して誘電体層を形成する積層セラミックコンデンサの製造方法であって、

金属箔状の導電膜を薄膜形成法によりフィルム上に形成する導電膜形成工程と

セラミック原料粉末とバインダとを混練させたセラミックスラリーに成形加工を施し、第 1 及び第 2 のセラミックグリーンシートを作製するセラミックグリーンシート作製工程と、

前記第 1 のセラミックグリーンシートの一方の面に前記導電膜を接合し、さらに、前記第 2 のセラミックグリーンシートが前記第 1 のセラミックグリーンシートの他方の面間で挟持されるように前記第 1 のセラミックグリーンシート、前記第 2 のセラミックグリーンシート、及び前記第 1 のセラミックグリーンシートを順次積層し、前記誘電体層となるべき生地のセラミック層を内蔵した積層体を作製する積層体作製工程と、

前記積層体を焼成して焼結体を得る焼成工程とを含み、

前記第 2 のセラミックグリーンシートのバインダ含有量は、前記第 1 のセラミックグリーンシートのバインダ含有量よりも少量であることを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項 2】 前記積層体作製工程は、前記フィルム上に形成された前記金属箔状の導電膜を前記第 1 のセラミックグリーンシートの一方の面に転写する転写工程と、

前記第 1 のセラミックグリーンシートの前記導電膜が転写されていない他方の面と少なくとも 1 枚以上の前記第 2 のセラミックグリーンシートとが密着するように該第 1 のセラミックグリーンシート、前記第 2 のセラミックグリーンシート、及び前記第 1 のセラミックグリーンシートを順次積層し、前記生地のセラミック層を形成するセラミック層形成工程とを含むことを特徴とする請求項 1 記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項3】 前記セラミックグリーンシート作製工程は、前記導電膜形成工程によりフィルム上に形成された前記導電膜上で前記セラミックスラリーに成形加工を施して前記第1のセラミックグリーンシートを作製し、

前記積層体作製工程は、前記第1のセラミックグリーンシートの前記導電膜が形成されていない導電膜非形成面と少なくとも1枚以上の導電膜が形成されていない前記第2のセラミックグリーンシートとが密着するように該第1のセラミックグリーンシート、前記第2のセラミックグリーンシート、及び前記第1のセラミックグリーンシートを順次積層し、前記生のセラミック層を形成することを特徴とする請求項1記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項4】 請求項1記載のセラミックグリーンシート作製工程及び積層体作製工程に代えて、薄膜形成法によりフィルム上に形成された導電膜上に第1及び第2のセラミックグリーンシートを連続的に形成し、誘電体層となるべき生のセラミック層を内蔵した積層体を作製する積層処理工程を含むことを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項5】 前記積層処理工程は、前記導電膜上でセラミックスラリーに成形加工を施し、第1のセラミックグリーンシートを形成する第1のシート成形工程と、前記第1のセラミックグリーンシート上でセラミックスラリーに成形加工を施し、前記第1のセラミックグリーンシートよりもバインダ含有量の少ない第2のセラミックグリーンシートを形成する第2のシート成形工程と、前記第2のセラミックグリーンシート上でセラミックスラリーに成形加工を施し、前記第1のセラミックグリーンシートを形成する第3のシート成形工程とを含むことを特徴とする請求項4記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項6】 前記誘電体層の厚みは、 $0.3 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項7】 前記薄膜形成法は、真空蒸着法、スパッタリング法、電解めっき法、及び無電解めっき法の中から選択された少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、積層セラミックコンデンサの製造方法に関し、より詳しくは導電膜と導電膜との間に複数枚のセラミックグリーンシート（以下、「セラミックシート」という）を介装して誘電体層を形成した積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

近年、各種電子機器の分野では、セラミック焼結体に内部導体を内蔵させた積層セラミックコンデンサが多用されている。

【0 0 0 3】

この種の積層セラミックコンデンサでは、内部導体と内部導体との間にセラミック層を介装することにより誘電体層を形成しているが、小型化・大容量化や低価格化の要請から、最近では、誘電体層の厚みが1 μ m程度まで薄層化したものが開発されている。

【0 0 0 4】

また、内部導体を形成する導電材料についても、CuやNi等の卑金属材料を使用した積層セラミックコンデンサが開発されている。

【0 0 0 5】

ところで、積層セラミックコンデンサの大容量化を図るためには、誘電体層の積層方向の個数（積層数）を増加させたり、誘電体層の厚みを薄くすれば良いと考えられるが、内部導体を通常のスクリーン印刷法で形成した場合は、内部導体の薄膜化に限界があり、積層体に歪が生じ易いという欠点がある。

【0 0 0 6】

すなわち、上記積層セラミックコンデンサでは、複数のセラミックシートが積層されたセラミック層の上下面に所定パターンの内部導体を形成し、これにより誘電体層を構成している。

【0 0 0 7】

しかしながら、誘電体層の積層数を増加させた場合、内部導体が形成されている部分は内部導体が形成されていない部分に比べ、内部導体の膜厚分だけ厚くなる傾向が顕著となって積層体に歪が生じ易くなる。したがって、内部導体の膜厚は、極力薄くする必要がある。

【0 0 0 8】

ところが、膜厚の薄い内部導体を形成しようとする、焼成処理時に導電性粉末が均一な膜として焼成せず、内部導体が網目状に形成され、このため所望の静電容量を得ることができなくなる。

【0 0 0 9】

また、上記導電性ペーストは、導電性粉末、有機バインダ及び有機溶媒との混合物であるため、焼成前の内部導体の膜厚は、導電性材料のみの厚みに比べて2～3倍と厚くなる。

【0 0 1 0】

このように内部導体をスクリーン印刷法で形成する場合は、内部導体の膜厚を薄膜化するのに限界があり、内部導体の膜厚に起因した積層体の歪を緩和するのが困難となる。

【0 0 1 1】

そこで、従来より、真空蒸着法やスパッタリング法等の薄膜形成法によりフィルム上に金属膜を形成した後、該金属膜をセラミックシートに転写し、これによりセラミックシート上に薄層で緻密な内部導体を形成する技術が提案されている（特許文献1及び2）。

【0 0 1 2】

該特許文献1及び2では、内部導体が薄層の金属膜のみで形成されているので、内部導体の膜厚に起因する積層体の歪を大幅に緩和することができる。

【0 0 1 3】

【特許文献1】

特開昭64-42809号公報

【特許文献2】

特開平6-61090号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記特許文献1及び2のように薄膜形成法で形成された金属膜を使用して内部導体を形成した場合、金属膜の性状は緻密であり、1 μ m以下の膜厚であっても内部導体にはピンホール等の欠陥が殆ど生じない。

【0015】

すなわち、薄膜形成法で形成された内部導体には欠陥が殆どないため、積層体に脱バインダ処理を施した場合、熱分解ガスの積層方向への拡散が前記金属膜によって阻害され、その結果、脱バインダ性が低く、内部導体がセラミック層から剥離し易くなるという問題点があった。

【0016】

また、誘電体層の厚みをより一層薄くすると、誘電体層を構成するセラミック層でのセラミック粒子が減少し、セラミック層に欠陥が生じ易くなり、積層セラミックコンデンサとしての信頼性が低下するという問題点があった。

【0017】

本発明はこのような問題点に鑑みなされたものであって、薄膜形成法で内部導体を形成し、誘電体層を薄層化させた場合であっても内部導体とセラミックとの間で界面剥離が生じず、信頼性に優れた高性能な積層セラミックコンデンサを製造することのできる積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究をした結果、積層工程において、セラミックシート同士を接着させるために必要なバインダ量は、セラミックシートに内部導体を接着させるために必要なバインダ量よりも少量で良いという知見を得た。その結果、単にバインダ量の多いセラミックシートを使用して作製した積層体よりも、バインダ量の多いセラミックシート間にバインダ量の少ないセラミックシートを挟持させて作製した方が、積層体中のバインダ総量を低減させることが可能となる。そして、このような積層体を使用した場合は、脱バインダ

処理を施しても内部導体がセラミック層から剥離するのを回避することができるという知見を得た。

【0019】

本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法は、導電膜と導電膜との間に複数枚のセラミックシートを介装して誘電体層を形成する積層セラミックコンデンサの製造方法であって、金属箔状の導電膜を薄膜形成法によりフィルム上に形成する導電膜形成工程と、セラミック原料粉末とバインダとを混練させたセラミックスラリーに成形加工を施し、第1及び第2のセラミックシートを作製するセラミックシート作製工程と、前記第1のセラミックシートの一方の面に前記導電膜を接合し、さらに、前記第2のセラミックシートが前記第1のセラミックシートの他方の面間で挟持されるように前記第1のセラミックシート、前記第2のセラミックシート、及び前記第1のセラミックシートを順次積層し、前記誘電体層となるべき生のセラミック層を内蔵した積層体を作製する積層体作製工程と、前記積層体を焼成して焼結体を得る焼成工程とを含み、前記第2のセラミックシートのバインダ含有量は、前記第1のセラミックシートのバインダ含有量よりも少量であることを特徴としている。

【0020】

上記製造方法によれば、脱バインダ処理を施しても内部導体がセラミック層から剥離するのを回避することが可能となり、薄膜形成法で導電膜を形成し、セラミック層を薄層化させた場合であっても信頼性に優れた高性能な積層セラミックコンデンサを製造することができる。

【0021】

また、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、前記積層体作製工程が、前記フィルム上に形成された前記金属箔状の導電膜を前記第1のセラミックシートの一方の面に転写する転写工程と、前記第1のセラミックシートの前記導電膜が転写されていない他方の面と少なくとも1枚以上の前記第2のセラミックシートとが密着するように該第1のセラミックシート、前記第2のセラミックシート、及び前記第1のセラミックシートを順次積層し、前記生のセラミック層を

形成するセラミック層形成工程とを含むことを特徴としている。

【0022】

上記製造方法によれば、第1のセラミックシート的一方の面に導電膜が形成され、第2のセラミックシートを前記第1のセラミックシートで挟持することにより、薄層化された誘電体層を形成することが可能となる。

【0023】

また、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、前記セラミックシート作製工程が、前記導電膜形成工程によりフィルム上に形成された前記導電膜上で前記セラミックスラリーに成形加工を施して前記第1のセラミックシートを作製し、前記積層体作製工程は、前記第1のセラミックシートの前記導電膜が形成されていない導電膜非形成面と少なくとも1枚以上の導電膜が形成されていない前記第2のセラミックシートとが密着するように該第1のセラミックシート、前記第2のセラミックシート、及び前記第1のセラミックシートを順次積層し、前記生のセラミック層を形成することを特徴とするのも好ましい。

【0024】

上記製造方法によれば、フィルム上に形成された導電膜上に第1のセラミックシートが形成されることにより、フィルムの使用量を削減することが可能となる。

【0025】

さらに、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、上述したセラミックシート作製工程及び積層体作製工程に代えて、薄膜形成法によりフィルム上に形成された導電膜上に第1及び第2のセラミックシートを連続的に形成し、誘電体層となるべき積層体を内蔵した積層処理工程を含むことを特徴とし、また、前記積層処理工程は、具体的には、前記導電膜上でセラミックスラリーに成形加工を施し、第1のセラミックシートを形成する第1のシート成形工程と、前記第1のセラミックシート上でセラミックスラリーに成形加工を施し、前記第1のセラミックシートよりもバインダ含有量の少ない第2のセラミックシートを形成する第2のシート成形工程と、前記第2のセラミックシート上でセラミックスラリーに成形加工を施し、前記第1のセラミックシートを形成する第3のシート成形工

程とを含むことを特徴とするのも好ましい。

【0026】

上記製造方法によれば、第1～第3のシート成形工程を逐次実行して導電膜上に第1のセラミックシート、第2のセラミックシート、及び第1のセラミックシートを順次形成することにより、大幅に基材のフィルムの使用量を削減することが可能となる。

【0027】

また、前記誘電体層の厚みは、生産技術や製造コスト等を考慮すると0.3～1.2 μm に制御するのが好ましい。

【0028】

また、上記薄膜形成法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、電解めっき法、及び無電解めっき法の中から選択された少なくとも1種以上を使用することができる。

【0029】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を図面を参照しながら詳説する。

【0030】

図1は本発明の製造方法により製造された積層セラミックコンデンサの一実施の形態を示す模式断面図であって、該積層セラミックコンデンサは、チタン酸バリウム (BaTiO_3) を主成分としたセラミック焼結体1の両端面にAg等の導電性材料からなる外部導体2a、2bが形成されると共に、該外部導体2a、2bの表面にはNi、Cu、Ni-Cu合金等からなる第1のめっき皮膜3a、3bが形成され、さらに該第1のめっき皮膜3a、3bの表面にはSnやはんだ等のSn合金からなる第2のめっき皮膜4a、4bが形成されている。

【0031】

上記セラミック焼結体1は、複数の誘電体層からなる誘電体ブロック5と、該誘電体ブロック5を保護する一対の保護層6a、6bとで構成されている。

【0032】

また、誘電体ブロック5は、内部導体7 (7a～7d) と接する第1の誘電セ

ラミック層 8 (8 a ~ 8 d) と、内部導体 7 (7 a ~ 7 d) と接していない第 2 の誘電セラミック層 9 (9 a ~ 9 c) とから形成され、第 1 の誘電セラミック層 8 の内部導体が形成されていない面間で前記第 2 の誘電セラミック層 9 が挟持されるように第 1 の誘電セラミック層 8 d、第 2 の誘電セラミック層 9 c、第 1 の誘電セラミック層 8 c、第 2 の誘電セラミック層 9 b、第 1 の誘電セラミック層 8 b、第 2 の誘電セラミック層 9 a、第 1 の誘電セラミック層 8 a の順で積層されている。そして、第 1 の誘電セラミック層 8 は 1 枚のセラミックシート (第 1 のセラミックシート) で形成されると共に、第 2 の誘電セラミック層 9 は少なくとも 1 枚以上のセラミックシート (第 2 のセラミックシート) で形成され、2 個の第 1 の誘電セラミック層 8、1 個の第 2 の誘電セラミック層 9 で 1 個の誘電体層を構成している。

【0033】

さらに、内部導体 7 a ~ 7 d は、積層方向に並設状態となるように前記第 1 の誘電セラミック層の界面に沿って形成されると共に、内部導体 7 a、7 c は外部導体 2 a に電氣的に接続され、内部導体 7 b、7 d は外部導体 2 b に電氣的に接続され、内部導体 7 a、7 c と内部導体 7 b、7 d との間で静電容量を形成している。

【0034】

次に、上記積層セラミックコンデンサの製造方法を説明する。

【0035】

図 2 は本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法の一実施の形態 (第 1 の実施の形態) を示す製造工程図である。

【0036】

まず、導電膜形成工程 11 では、例えばポリエチレンフタレート (PET) からなるフィルムの表面にシリコン等を塗布して離型処理を施し、次いで、図 3 (a) に示すように、前記フィルム 21 の表面に薄膜形成法により金属箔状の膜厚 $0.1\mu\text{m} \sim 0.8\mu\text{m}$ 程度の導電膜 22 を形成する。

【0037】

ここで、薄膜形成法としては金属箔状の導電膜 22 を形成することができるの

であれば特に限定されることはなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、電解めっき法、還元剤を使用した自己触媒型の無電解めっき法等、任意の薄膜形成法を使用することができる。

【0038】

また、導電膜材料としては、内部導体としての機能を有するものであれば特に限定されるものではなく、Pt、Pd-Ag、Cu、Ni等を使用することができるが、経済的観点を考慮するとNiを使用するのが望ましい。

【0039】

次に、周知のフォトリソグラフィ技術を使用して導電膜22を所定パターンに形成する。

【0040】

すなわち、まず、図3(b)に示すように、導電膜22の表面にフォトレジスト23を塗布してプリベークし、この後、不図示のフォトマスクを介して上方から紫外光を照射し、フォトレジスト23を感光させて現像、ポストベークし、図3(c)に示すように、フォトマスクパターンをフォトレジスト23に転写する。

【0041】

次いで、図3(d)に示すように、フォトレジスト23で被覆されていない導電膜部分をエッチング除去し、その後、フォトレジスト23を有機溶剤で除去し、図3(e)に示すように、フィルム21上に所定パターンの導電膜22を形成する。

【0042】

一方、セラミックシート作製工程12では、チタン酸バリウム(BaTiO_3)を主成分とするバインダ含有量の異なる第1のセラミックシート及び第2のセラミックシートを作製する。

【0043】

すなわち、まず、チタン酸バリウム粉末を、例えば加水分解法により製造する。具体的には、水酸化バリウム水溶液とエチルアルコールやブチルアルコール、イソプロピルアルコール等の有機溶媒に溶解させたチタンアルコキシド溶液を用

意し、バリウムとチタンのモル比 Ba/Ti が所定値となるように水酸化バリウム水溶液とチタンアルコキシド溶液とを調合して混合し、 $60 \sim 100^{\circ}C$ に加温した反応槽に混合溶液を投入して合成反応を起こさせ、約 1 時間熟成した後、遠心分離して沈殿物を分離し、大気下、温度 $700 \sim 1000^{\circ}C$ で仮焼処理を施した後、解砕し、チタン酸バリウム粉末を製造する。

【0044】

尚、バリウムとチタンのモル比 Ba/Ti は化学量論的には 1.000 であるが、必ずしも 1.000 に調合する必要はなく、使用目的に応じて、例えば 0.950 \sim 1.050 の範囲に調合することができ、特に非還元性の誘電体層を得るためには、モル比 Ba/Ti は 1.000 \sim 1.035 の範囲に調合するのが好ましい。

【0045】

また、必要に応じてチタン酸バリウム粉末に Dy 等の希土類元素や Zr、Mn、Mg、Si 等の元素化合物を添加してもよく、また、焼結助剤として Si、B、Al、Mg、Li 等を添加するのも好ましい。

【0046】

尚、上記各添加物は、有機溶媒中に分散させたチタン酸バリウムに添加するため、有機溶媒に可溶なアルコキシド化合物、アセチルアセトネート、或いは金属石鹸の形態で添加するのが好ましい。

【0047】

そして、このようにチタン酸バリウムに上記添加物を添加した場合は、添加後に蒸発乾燥処理や熱処理を行なって有機溶媒を除去し、これによりチタン酸バリウム粉末が製造される。

【0048】

次に、チタン酸バリウム粉末をポリビニルブチルアルコール樹脂等のバインダとエチルアルコール等の有機溶媒と共に、粉碎媒体としての PSZ (Partial Stabilized Zirconia; 部分安定化ジルコニア) が内有されたボールミルに投入して所定時間 (例えば、24 時間) 湿式粉碎を行い、バインダ含有量の異なる 2 種類のセラミックスラリー (第 1 及び第 2 のセラミックスラリー) を作製する。

【0049】

すなわち、後述する焼成工程でバインダを燃焼させて除去しようとした場合、セラミックシートが一律に大量のバインダを含有していると、導電膜は緻密で欠陥が殆どないことから、積層方向への熱分解ガスの拡散が阻害されてバインダの分解ガスによって内部導体とセラミック層との界面で剥離が生じ易くなる。

【0050】

ところが、セラミックシート中のバインダ含有量が少なくなると、導電膜22とセラミックシートとの密着が悪くなり、積層体を形成できなくなる。

【0051】

したがって、導電膜22と接するセラミックシートについては、バインダ含有量を多くして導電膜とセラミックシートとの密着性を確保する必要がある。

【0052】

一方、セラミックシート同士では材料が同質であるため、セラミックシート及び導電膜間よりも接合性は良好であり、バインダ含有量も少なくすることができる。

【0053】

そして、バインダ含有量の少ないセラミックシートでは焼成工程における脱バインダ処理でのバインダの燃焼によって容易且つ迅速に空孔が形成される。したがって、導電膜に接するセラミックシートのバインダ含有量を多くしても該バインダの熱分解により発生したガスは前記空孔を介して外部に容易に排出され、その結果、内部導体とセラミック層との界面での剥離を防止することが可能となる。

【0054】

しかも、バインダ量を少なくすることにより、緻密で欠陥の少ないセラミックシートを得ることができ、積層セラミックコンデンサの信頼性向上を図ることができる。

【0055】

そこで、本実施の形態では、導電膜22と接しない第2のセラミックシートのバインダ含有量が、導電膜22と接する第1のセラミックシートのバインダ含有

量よりも少量となるように、バインダ含有量の異なる２種類のセラミックスラリー、すなわち第１及び第２のセラミックスラリーを作製している。

【0056】

尚、第１及び第２のセラミックスラリーに含有される各々バインダの具体的数量は、チタン酸バリウム粉末の平均粒径やバインダの種類（結着力、熱分解時に発生するガス量）に応じて適宜設定される。また、各々セラミックスラリーに応じてバインダの種類を適宜変更するのも好ましい。

【0057】

次に、積層体作製工程１３に進み、誘電体層となるべき生のセラミック層を内蔵した積層体を作製する。

【0058】

すなわち、積層体作製工程１３は転写工程１３aと生のセラミック層形成工程１３bに区分され、まず、転写工程１３aでは、導電体形成工程１１でフィルム２１上に形成された導電膜２２を、セラミックシート作製工程１２で作製された第１のセラミックシート２４上に転写する。

【0059】

具体的には、図４（a）に示すように、第１のセラミックシート２４と導電膜２２とが当接するように第１のセラミックシート２４上にフィルム２１を配置し、約１００℃の加熱下、 $1.96 \times 10^6 \sim 4.90 \times 10^7$ Paの圧力でフィルム２１を矢印A方向に押圧し、その後、フィルム２１を剥がすことにより、図４（b）に示すように、第１のセラミックシート２４上に導電膜２２が転写される。

【0060】

次に、生のセラミック層形成工程１３bでは、導電膜が転写された第１のセラミックシートの導電膜が転写されていない面上に第２のセラミックシートを所定枚数圧着し、次いで、該第２のセラミックシートの表面に第１のセラミックシートを積層し、１個の誘電体層となるべき生のセラミック層を作製する。

【0061】

こうして作製した複合シートを交互に適宜所定枚数圧着し、誘電体ブロック５

となるべき積層セラミック層を形成し、さらに保護層 6 a、6 b となる適数枚の第 2 のセラミックシートで前記積層セラミック層を挟持し、積層体を形成する。

【0062】

尚、後述するように積層体には焼成処理が施され、その結果、セラミック層は誘電体層を構成することになるが、誘電体層の厚み T (図 1 参照) は、0.3 ~ 1.2 μm となるようにセラミック層の厚みを調整するのが好ましい。

【0063】

すなわち、コンデンサの最小単位は、2 枚の第 1 のセラミックシート、1 枚の第 2 のセラミックシート、及び一対の導電膜で構成されるが、セラミックシートの厚みを精度よく形成するためには、セラミックシートの厚みは少なくとも 0.1 μm は必要であり、したがってセラミック層の厚み T としては少なくとも 0.3 μm は必要である。

【0064】

一方、セラミック層の厚み T が 1.2 μm を超えて厚くした場合、厚みの薄いセラミックシートを使用すると、積層枚数が多くなって製造コストが増加するし、一方、厚みの厚いセラミックシートを使用すると、平均粒径の大きなセラミック原料粉末 (チタン酸バリウム粉末) を使用することができるため、必然的にバインダ含有量を少なくすることができ、バインダの熱分解ガスに起因する内部導体とセラミックシートの界面での剥離は生じ難く、したがって複数枚のセラミックシートを積層して素子を形成する必要はない。

【0065】

すなわち、セラミックシートとしては薄層化されたものを使用すると共に、誘電体層の厚み T が 0.3 ~ 1.2 μm となるようにセラミック層の厚みを調整するのが好ましい。

【0066】

次いで、焼成工程 14 に進み、窒素雰囲気下で所定温度 (例えば、350℃) に加熱し、バインダを分解させて該バインダを除去した後、所定の還元性雰囲気中で焼成温度 1000 ~ 1200℃ で約 2 時間、焼成処理を施し、セラミック焼結体 1 を作製する。

【0067】

その後、外部導体形成工程15では、ガラスフリットをAg等の導電性材料に含有させた導電性ペーストを使用し、該導電性ペーストをセラミック焼結体1の両端面に塗布した後、焼付処理を行なって外部導体2a、2bを形成する。

【0068】

最後にめっき工程16では、電解めっきを行い、Ni、Cu、Ni-Cu合金等からなる第1のめっき皮膜3a、3b、及びSnやはんだ等のSn合金からなる第2のめっき皮膜4a、4bを外部導体2a、2bの表面に形成し、これにより積層セラミックコンデンサが製造される。

【0069】

尚、積層セラミックコンデンサの製造において、外部導体の形成は、上記したようにセラミック焼結体を得た後、外部導体を形成する方法以外に、焼成前の積層体に外部導体となるべき導電性ペースト層を形成し、その後焼成してセラミック焼結体と外部導体とを同時に得るようにしてもよい。

【0070】

このように本実施の形態では、第2のセラミックシートのバインダ含有量を第1のセラミックシートのバインダ含有量よりも少なくしているので、導電膜22と第1のセラミックシート24との密着性を損なうこともなく、焼成工程14で積層体に含有されているバインダを効果的に除去することができ、内部導体7と第1の誘電セラミック層8との界面剥離を防止することが可能となる。

【0071】

図5は本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法の第2の実施の形態を示す要部製造工程図であって、本第2の実施の形態では、搬送フィルム上に導電膜を形成した後、第1のセラミックスラリーを使用して前記導電膜上に直接第1のセラミックシートを作製している。

【0072】

すなわち、導電膜形成工程25では、第1の実施の形態と同様、図6に示すように、搬送フィルム28上に導電膜29を形成する。

【0073】

次いで、セラミックシート作製工程 26 では、第 1 の実施の形態と同様、バインダ含有量の異なる第 1 及び第 2 のセラミックスラリ－を作製する。

【0074】

そして、まず、第 2 のセラミックスラリ－を使用し、ドクターブレード法により成形加工を施し、第 1 のセラミックシートよりもバインダ含有量の少ない第 2 のセラミックシートを作製する。

【0075】

次に、図 6 に示すように、矢印 B 方向に稼動する搬送フィルム 28 上の導電膜 29 に第 1 のセラミックスラリ－30 を載置し、ブレード 32 で所定膜厚に膜厚調整しながら第 1 のセラミックスラリ－30 に成形加工を施し、導電膜 29 上に直接第 1 のセラミックシート 31 を作製する。

【0076】

続く積層体作製工程 27 では、上述のようにして形成された第 1 のセラミックシートの表面に前記第 2 のセラミックシートを圧着し、次いで、第 1 のセラミックシートを圧着する。

【0077】

そして、このようにして形成された積層物を所定個数重ね合わせて積層セラミック層を形成し、さらに保護層 6a、6b となる適数枚の第 2 のセラミックシートで前記積層セラミック層を挟持し、積層体を作製する。

【0078】

そしてその後は第 1 の実施の形態と同様、焼成工程 14 →外部導体形成工程 15 →めっき工程 16 を実行し、これにより積層セラミックコンデンサが製造される。

【0079】

本第 2 の実施の形態でも第 2 のセラミックシートのバインダ含有量を第 1 のセラミックシートのバインダ含有量よりも少なくしているので、導電膜 29 と第 1 のセラミックシート 31 との密着性を損なうこともなく、焼成工程 14 では積層体に含有されているバインダを効果的に除去することができ、内部導体 7 と第 1 の誘電セラミック層 8 との界面剥離を防止することが可能となる。

【0080】

しかも、本第2の実施の形態では、導電膜29上に直接第1のセラミックシート31を作製することにより、第1のセラミックシート31と導電膜29とを接合させているので、第1の実施の形態のような転写工程が不要となり、製造工程の簡略化が可能となる。

【0081】

図7は本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法の第3の実施の形態を示す要部製造工程図であって、本第3の実施の形態では、上述したセラミックシート作製工程及び積層体作製工程に代えて積層処理工程34を設け、該積層処理工程34でフィルム上に形成された導電膜上に第1及び第2のセラミックグリーンシートを連続的に積層し、誘電体層となるべきセラミック層を内蔵した積層体を作製している。

【0082】

すなわち、導電膜形成工程33では、第1及び第2の実施の形態と同様、図8に示すように、搬送フィルム35上に導電膜36を形成する。

【0083】

次いで、積層処理工程34では、まず、第1の実施の形態と同様、バインダ含有量の異なる第1及び第2のセラミックスラリーを作製する。すなわち、第2のセラミックシートのバインダ含有量が第1のセラミックシートのバインダ含有量よりも少量となるように第1及び第2のセラミックスラリーを作製する。

【0084】

そして、図7の第1のシート成形工程34aでは、図8に示すように、矢印C方向に稼動する搬送フィルム35上の導電膜36に第1のセラミックスラリー37aを載置し、ブレード38で所定膜厚に膜厚調整しながら導電膜36上に第1のセラミックシート41aを形成する。

【0085】

次いで、第2のシート成形工程34bでは、第1のセラミックシート41a上に第2のセラミックスラリー37bを載置し、ブレード39で所定膜厚に膜厚調整しながら前記第1のセラミックシート41a上に第2のセラミックシート41

bを形成する。

【0086】

さらに、第3のシート成形工程34cでは、第2のセラミックシート41b上に第1のセラミックスラリー37a'を載置し、ブレード40で所定膜厚に膜厚調整しながら前記第2のセラミックシート41b上に第1のセラミックシート41a'を形成する。

【0087】

こうして作製された導電膜付きセラミックシートを複数枚圧着して積層セラミック層を形成し、さらに保護層6a、6bとなる適数枚の第2のセラミックシートで前記積層セラミック層を挟持し、積層体を形成する。

【0088】

そしてこの後、第1及び第2の実施の形態と同様、焼成工程14→外部導体形成工程15→めっき工程16を実行することにより、積層セラミックコンデンサが製造される。

【0089】

本第3の実施の形態でも第2のセラミックシートのバインダ含有量を第1のセラミックシートのバインダ含有量よりも少なくしているので、導電膜36と第1のセラミックシート41a、41a'との密着性を損なうこともなく、焼成工程14では積層体に含有されているバインダを効果的に除去することができ、内部導体7と第1の誘電セラミック層8との界面剥離を防止することができる。

【0090】

しかも、本第3の実施の形態では、導電膜33上に直接第1及び第2のセラミックシート41a、41b、41a'を連続処理して形成しているので、製造工程のより一層の簡略化が可能となる。

【0091】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない、上記実施の形態では導電膜22をフォトリソグラフィ技術を使用して形成しているが、フィルム上に導電膜を形成し、次いでスクリーン印刷等により所定パターンのレジスト膜を形成し、その後レジスト膜が形成されていない部分の導電膜を硝酸等の酸性溶液で

除去した後、有機溶剤でレジスト膜を除去し、これにより所定パターンの導電膜を形成するようにしてもよい。

【0092】

また、上記実施の形態では、セラミック原料粉末としてのチタン酸バリウム粉末を加水分解法で製造しているが、水熱合成法や固相等、その他の方法で製造してもよい。

【0093】

【実施例】

〔第1の実施例〕

まず、離形処理が施されたポリエチレンテレフタレート（PET）からなるフィルム上に真空蒸着を施し、該フィルム上に銅薄膜を形成し、次いで、電解めっきを施して銅薄膜上にニッケル薄膜を形成し、その後、〔発明の実施の形態〕の項で述べたような周知のフォトリソグラフィ技術（図3参照）を利用して所定パターンを有する膜厚が0.1～0.8 μ mの導電膜を形成した。

【0094】

さらに、水酸化バリウム8水和物を90℃に加温した純水中に溶解させた水酸化バリウム水溶液と、イソプロピルアルコールに溶解させたチタンイソプロポキシド溶液を用意した。

【0095】

そして、バリウムとチタンのモル比Ba/Tiが1.002となるように水酸化バリウム水溶液とチタンイソプロポキシド溶液とを調合して混合し、80℃に加温された反応槽に混合溶液を投入して合成反応を起こさせ、1時間熟成した後、遠心分離して結晶を析出させ、空气中で700～1000℃で仮焼処理を施した後、解砕し、仮焼粉末を作製した。

【0096】

次いで、前記仮焼粉末をエチルアルコール中に分散させ、Dy、Mg、Mn、Baの各アルコキシド化合物、及び焼結助剤としてSi-Bを主成分とするアルコキシド化合物を前記仮焼粉末に添加してスラリー状とし、次いで蒸発・乾燥処理を施し、更に熱処理を施してエチルアルコールを除去し、これにより平均粒径

が 5 0 n m 及び 8 0 n m のチタン酸バリウム粉末を作製した。

【 0 0 9 7 】

次に、チタン酸バリウム粉末をポリビニルブチルアルコール樹脂（バインダ）及びエチルアルコールと共に、P S Z が内有されたボールミルに投入して 2 4 時間湿式粉碎を行い、バインダ含有量の異なるセラミックスラリーを作製した。

【 0 0 9 8 】

すなわち、チタン酸バリウム粉末 1 0 0 重量部に対し、バインダ含有量が 1 5 重量部、又は 5 重量部となるように上記 2 種類のチタン酸バリウム粉末にバインダを添加して 4 種類のセラミックスラリーを作製した。そして、平均粒径 5 0 n m のチタン酸バリウム粉末はシート厚みが 0 . 1 5 μ m、平均粒径 8 0 n m のチタン酸バリウム粉末はシート厚みが 0 . 3 0 μ m となるようにドクターブレード法により成形加工を施し、N o . A ~ D のセラミックシートを作製した。

【 0 0 9 9 】

また、本発明者らは、上述と同様の方法・手順により、平均粒径が 1 8 0 n m、バインダ含有量がチタン酸バリウム粉末 1 0 0 重量部に対し 8 重量部、シート厚みが 1 . 0 0 μ m からなる N o . E のセラミックシートを作製した。

【 0 1 0 0 】

表 1 はシート N o . A ~ E の仕様を示している。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

シートNo.	原料粉末の平均粒径 (nm)	バインダ量 (重量部)	シート厚み (μ m)
A	50	15	0.15
B	50	5	0.15
C	80	15	0.30
D	80	5	0.30
E	180	8	1.00

次に、本発明者らは、上記 N o . A ~ E の 5 種類のセラミックシートを組み合

わせ、実施例 1～7、及び比較例 1～7 の積層セラミックコンデンサを作製した。

【0102】

(実施例 1)

〔発明の実施の形態〕で述べた方法により、No. A のセラミックシートを第 1 のセラミックシートとして使用し、該セラミックシートの表面に所定パターンの導電膜を転写して膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$ の内部導体を形成した。

【0103】

次いで、No. B のセラミックシートを第 2 のセラミックシートとして使用し、内部導体の引き出し部が互い違いとなるように、内部導体の形成された No. A のセラミックシート 1 枚と内部導体の形成されていない No. B のセラミックシート 1 枚とを適宜積層し、誘電体層となるべき 5 つの生のセラミック層を有する積層セラミック層を形成し、該積層セラミック層を適数枚の第 2 のセラミックシートで挟持し、積層体を形成した。

【0104】

次いで、該積層体を窒素雰囲気中、 350°C で熱処理を施して脱バインダ処理を行い、さらに、酸素分圧 $10^{-9} \sim 10^{-12}\text{MPa}$ の $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ ガスからなる還元性雰囲気下、温度 1150°C で 2 時間焼成し、セラミック焼結体を作製した。

【0105】

そしてこの後、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-BaO}$ 系ガラスフリットを含有した Ag を主成分とする導電性ペーストを使用し、該導電性ペーストをセラミック焼結体の両端面に塗布し、窒素雰囲気中、温度 600°C で焼付処理を行ない、外部導体を形成し、縦 5.0mm 、横 5.7mm 、厚さ 2.4mm の積層セラミックコンデンサを作製した。

【0106】

尚、内部導体の対向面積は 1 層当たり $16.3 \times 10^{-6}\text{m}^2$ であった。

【0107】

(実施例 2)

No. Bのセラミックシートを2枚重ねとした以外は、実施例1と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0108】

(実施例3)

第1のセラミックシートとしてNo. Cのセラミックシートを使用し、第2のセラミックシートとしてNo. Dのセラミックシートを使用し、内部導体の膜厚を $0.2\mu\text{m}$ に形成した以外は実施例1と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0109】

(実施例4)

第2のセラミックシートであるNo. Dのセラミックシートを2枚重ねとした以外は、実施例3と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0110】

(実施例5)

第2のセラミックシートであるNo. Dのセラミックシートを4枚重ねとした以外は、実施例3と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0111】

(実施例6)

第2のセラミックシートであるNo. Dセラミックシートを4枚重ねとし、内部導体の膜厚を $0.4\mu\text{m}$ に形成した以外は実施例3と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0112】

(実施例7)

第2のセラミックシートであるNo. Dのセラミックシートを6枚重ねとし、内部導体の膜厚を $0.8\mu\text{m}$ に形成した以外は実施例3と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0113】

(比較例1)

No. Aのセラミックシートのみを使用して積層セラミックコンデンサを作製

した。

【0114】

すなわち、膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$ の導電膜を表裏両面に転写した No. A のセラミックシートで誘電体層となるべき 1 つの生のセラミック層を形成し、次いで、膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$ の導電膜を一方の面にのみ転写した No. A のセラミックシートを積層し、セラミック層の総数が「5」の積層セラミック層を作製し、その後該積層セラミック層を適数枚の No. A のセラミックシートで挟持し、積層体を作製した。

【0115】

そしてこの後、上記各実施例と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0116】

(比較例 2)

No. A のセラミックシートのみを使用した別の比較例を作製した。

【0117】

すなわち、No. A のセラミックシートの一方の面に膜厚 $0.1\ \mu\text{m}$ の導電膜を転写し内部導体を作製した。そして、内部導体の引き出し部が互い違いであって、かつ前記 No. A のセラミックシートの他方の面同士が密着するように、内部導体の形成された No. A のセラミックシート 1 枚と内部導体の形成されていない No. A のセラミックシート 1 枚とを順次積層し、誘電体層となるべきセラミック層の総数が「5」の積層セラミック層を形成し、その後該積層セラミック層を適数枚の No. A のセラミックシートで挟持し、積層体を作製した。

【0118】

そしてこの後、上記各実施例と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0119】

(比較例 3)

No. C のセラミックシートのみを使用して積層セラミックコンデンサを作製した。

【0120】

すなわち、No. Cのセラミックシート的一方の面に膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の導電膜を転写し内部導体を作製した。そして、内部導体の引き出し部が互い違いであって、かつ内部導体の形成されていない面同士が密着するように、内部導体の形成された1枚のNo. Cのセラミックシートと内部導体の形成されていない2枚重ねとされたNo. Cのセラミックシートとを積層し、誘電体層となるべきセラミック層の総数が「5」の積層セラミック層を形成し、その後積層セラミック層を適数枚のNo. Cのセラミックシートで挟持し、積層体を作製した。

【0121】

そしてこの後、上記各実施例と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0122】

(比較例4)

内部導体の膜厚を $0.4\mu\text{m}$ 、内部導体の形成されていないNo. Cのセラミックシートを6枚重ねとした以外は比較例3と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【0123】

(比較例5)

No. Dのセラミックシートのみを使用した以外は比較例3と同様の積層セラミックコンデンサを作製しようとしたが、導電膜をセラミックシートに転写することができなかった。

【0124】

これは、No. Dのセラミックシートはバインダ含有量がチタン酸バリウム100重量部に対し5重量部と少なく、このため導電膜のセラミックシートへの密着性が悪く、導電膜をセラミックシートに転写することができなかったものと思われる。

【0125】

(比較例6)

内部導体の膜厚を $0.4\mu\text{m}$ 、No. Eのセラミックシートを使用した以外は

比較例 1 と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【 0 1 2 6 】

(比較例 7)

No. E のセラミックシートを 2 枚使用し、また内部導体の膜厚が $0.8 \mu\text{m}$ とした以外は比較例 6 と同様の方法・手順で積層セラミックコンデンサを作製した。

【 0 1 2 7 】

次に、内部導体とセラミックとの接合面の状態、すなわち、界面剥離の有無について、各実施例及び比較例に係る 5 個の積層セラミックコンデンサを樹脂で固めて研磨し、金属顕微鏡（倍率 5 0 倍）で目視にて観察した。

【 0 1 2 8 】

表 2 はセラミック層の仕様と導電膜の転写可否及び剥離の有無を示している。

【 0 1 2 9 】

【表 2】

No.		セラミック層の仕様							導電膜の 転写可否	界面剥離 の有無
		導電膜(内部導体)間のシート構成						導電膜 (内部導体) の膜厚 (μm)		
		第1のシート (上層側)		第2のシート (中間層)		第1のシート (下層側)				
		シートNo.	枚数	シートNo.	枚数	シートNo.	枚数			
実施例	1	A	1	B	1	A	1	0.1	○	無
	2	A	1	B	2	A	1	0.1	○	無
	3	C	1	D	1	C	1	0.2	○	無
	4	C	1	D	2	C	1	0.2	○	無
	5	C	1	D	4	C	1	0.2	○	無
	6	C	1	D	4	C	1	0.4	○	無
	7	C	1	D	6	C	1	0.8	○	無
比較例	1	AX 1						0.1	○	有
	2	AX 3						0.1	○	有
	3	CX 4						0.2	○	有
	4	CX 8						0.4	○	有
	5	DX 4						0.2	×	—
	6	EX 1						0.4	○	無
	7	EX 2						0.8	○	無

この表 2 から明らかなように比較例 1～4 はバインダ含有量がチタン酸バリウム 100 重量部に対し 15 重量部と多いため、導電膜の転写性には優れているが、脱バインダ処理を行なっても熱分解ガスの拡散が導電膜によって阻害され、このためバインダを十分に除去することができず、界面剥離が認められた。

【0130】

また、比較例 6、7 は、バインダ含有量がチタン酸バリウム 100 重量部に対し 8 重量部と適度に多いため転写性は良好で、しかも導電膜とセラミックシートとの界面での剥離も生じないが、後述するように耐久性に劣り、信頼性低下を引き起こす。

【0131】

これに対し実施例 1～7 は、導電膜に接するセラミックシートのバインダ含有量が 15 重量部、導電膜に接しないセラミックシートのバインダ含有量が 5 重量

部であり、前者のバインダ含有量は導電膜の転写に十分な量であり、したがって良好な転写性を確保することができ、また後者のバインダ含有量は前者のバインダ含有量よりも少量であり、バインダの燃焼により形成された空孔により熱分解ガスを外部に容易に排出することができ、したがって積層体に含有されるバインダが効率よく除去され、界面剥離が生じるのを回避できることが分った。

【0132】

次に、導電膜のセラミックシートへの転写性が良好で且つ界面剥離の生じなかった実施例 1～7 及び比較例 6 について、セラミック焼結体の平均粒径、誘電体層の厚み T 、誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ 、抵抗率 ρ を測定し、さらに実施例 7、比較例 6 については高温負荷試験を行い、信頼性を評価した。

【0133】

ここで、セラミック焼結体の平均粒径は、セラミック焼結体の断面研磨面をエッチング処理し、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM) で観察し、測定した。

【0134】

また、誘電体層の厚み T についても SEM (倍率 1 万倍) で観察して求めた。

【0135】

さらに、静電容量 C 及び誘電損失 $\tan \delta$ は自動ブリッジ式測定器で測定し、測定された静電容量に基づいて誘電率 ϵ を算出した。

【0136】

抵抗率 ρ は、絶縁抵抗計を使用し、5 V の直流電圧を 2 分間印加し、25℃での絶縁抵抗 R を算出し、該絶縁抵抗 R に基づいて算出した。

【0137】

高温負荷試験は、温度 150℃で 5 V の直流電圧を印加し、絶縁抵抗 R が 10⁵ Ω 以下に低下するまでの時間を計測し、斯かる時間を平均寿命として耐久性を評価した。

【0138】

表 3 はその測定結果である。

【0139】

【表 3】

No.		焼結体の平均粒径 (nm)	誘電体層の 厚みT (μ m)	誘電特性			高温負荷試験 (hr)
				誘電率ε (－)	誘電損失 tanδ (%)	抵抗率ρ (Ω・cm)	
実施例	1	88	0.3	1780	5.4	12.4	－
	2	90	0.4	1800	3.4	13.0	－
	3	98	0.6	1820	2.9	13.1	－
	4	101	0.8	1820	3.0	13.1	－
	5	100	1.2	1820	3.1	13.1	－
	6	99	1.2	1820	3.0	13.1	－
	7	102	1.6	1830	3.2	13.2	92
比較例	1	－	－	－	－	－	－
	2	－	－	－	－	－	－
	3	－	－	－	－	－	－
	4	－	－	－	－	－	－
	5	－	－	－	－	－	－
	6	188	0.8	2200	3.4	12.9	64
	7	191	1.6	2240	3.6	13.3	

この表 3 から明らかなように比較例 6 は誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan\delta$ 、及び抵抗率 ρ は良好であるが、実施例 7 に比べると信頼性に劣ることが分る。これは比較例 6 は、セラミックシートの厚みが $1.00\mu\text{m}$ と厚いため、バインダ含有量が少なくても界面剥離が生じ難いものの、原料粉末であるチタン酸バリウム粉末の平均粒径が 180nm と大きいため、セラミックシート等の欠陥などの影響で信頼性が低下するものと思われる。

【0140】

これに対して実施例 1～7 はいずれも良好な誘電特性を有し、また、実施例 7 と比較例 6、7 との対比から分かるように、原料粉末であるチタン酸バリウム粉末の平均粒径は 50nm 又は 80nm と小さく、シート厚みも $0.15\mu\text{m}$ 又は $0.30\mu\text{m}$ と薄いので、良好な誘電特性を維持できると共に、良好な機械的強度を有し、耐久性に優れた信頼性の高い積層セラミックコンデンサを得ることが

できることが確認された。

【0 1 4 1】

(第 2 の実施例)

まず、第 1 の実施例と同様の方法・手順で平均粒径が 8 0 n m のチタン酸バリウム粉末を作製し、次いでチタン酸バリウム粉末 1 0 0 重量部に対し、バインダ含有量が 1 5 重量部、又は 5 重量部となるように前記チタン酸バリウム粉末に添加して 2 種類のセラミックスラリー（第 1 及び第 2 のセラミックスラリー）を作製した。

【0 1 4 2】

そして、第 2 のセラミックスラリーに対し、ドクターブレード法による成形加工を施し、厚みが 0 . 3 0 μ m の第 2 のセラミックシートを所定枚数作製した。

【0 1 4 3】

さらに、第 1 の実施例と同様の方法・手順で、搬送フィルム上に所定パターンの膜厚 0 . 2 μ m の導電膜を形成すると共に、該導電膜上に第 1 のセラミックスラリーを載置し、ドクターブレード法で導電膜上に第 1 のセラミックシートを所定枚数作製した。

【0 1 4 4】

次に、第 2 のセラミックシートが第 1 のセラミックシートの導電膜の形成されていない面間で挟持されるように、第 2 のセラミックシートの表面に第 1 のセラミックシートを積層し、誘電体層となるべき 1 つの生のセラミック層を形成した。

【0 1 4 5】

次いで、第 2 のセラミックシート及び第 1 のセラミックシートを適宜積層し、セラミック層の数が「5」の積層セラミック層を形成し、さらに該積層セラミック層を適数枚の第 2 のセラミックシートで挟持し、積層体を形成した。

【0 1 4 6】

第 1 の実施例と同様の方法・手順で、実施例 1 1 の積層セラミックコンデンサを作製した。

【0 1 4 7】

また、バインダ含有量がチタン酸バリウム 1 0 0 重量部に対して 5 重量部のセラミックスラリーのみを使用し、実施例 1 1 と同様の方法・手順で比較例 1 1 の積層セラミックコンデンサを作製しようとした。

【0 1 4 8】

ところが、導電膜と接する第 1 のセラミックシートのバインダ含有量が少なすぎるため、第 1 のセラミックシート上に導電膜を形成することができなかった。

【0 1 4 9】

表 4 は実施例 1 1 及び比較例 1 1 のセラミック層の仕様と導電膜の形成可否及び界面剥離の有無を示している。

【0 1 5 0】

【表 4】

No.	セラミック層の仕様							導電膜 の形成	界面剥離 の有無
	導電膜(内部導体)間のシート構成						導電膜 (内部導体) の膜厚 (μ m)		
	第1のシート (上層側)		第2のシート (中間層)		第1のシート (下層側)				
	バインダ量 (重量部)	シート 厚み (μ m)	バインダ量 (重量部)	シート 厚み (μ m)	バインダ量 (重量部)	シート 厚み (μ m)			
実施例 11	15	0.3	5	0.3	15	0.3	0.2	○	無
比較例 11	5	0.3	5	0.3	5	0.3	0.2	×	—

この表 4 から明らかなように実施例 1 1 は第 1 のセラミックシート上に導電膜を形成することができ、また界面剥離も生じなかった。

【0 1 5 1】

次に、第 1 の実施例と同様、実施例 1 1 について、セラミック焼結体の平均粒径、誘電体層の厚み T、誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ 、抵抗率 ρ を測定した。

【0 1 5 2】

表 5 はその測定結果を示している。

【0 1 5 3】

【表 5】

No.	焼結体の平均粒径 (nm)	誘電体層の 厚み T (μm)	誘電特性		
			誘電率 ϵ (-)	誘電損失 $\tan\delta$ (%)	抵抗率 ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
実施例11	100	0.6	1820	3.0	13.1
比較例11	—	—	—	—	—

この表 5 から明らかなように実施例 11 では良好な誘電特性が得られることが分った。

【0154】

〔第 3 の実施例〕

まず、第 2 の実施例と同様、第 1 及び第 2 のセラミックスラリ－を作製した。

【0155】

次いで、第 2 の実施例と同様の方法・手順で、搬送フィルム上に所定パターンの膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の導電膜を形成すると共に、該導電膜上に第 1 のセラミックスラリ－、第 2 のセラミックスラリ－、第 1 のセラミックスラリ－を同時に塗工し、これにより総計 $0.9\mu\text{m}$ の積層セラミックシートを作製した。

【0156】

次いで、誘電体層となるべき生のセラミック層の数が「5」となるように積層セラミックシートを重ね合わせ、第 1 の実施例と同様の方法・手順で、実施例 21 の積層セラミックコンデンサを作製した。

【0157】

また、バインダ含有量がチタン酸バリウム 100 重量部に対し 15 重量部のセラミックスラリ－を使用し、上述と同様にして比較例 21 の積層セラミックコンデンサを作製した。

【0158】

さらに、バインダ含有量がチタン酸バリウム 100 重量部に対し 5 重量部のセラミックスラリ－を使用し、上述と同様にして比較例 22 の積層セラミックコンデンサを作製しようとしたが、バインダ含有量が少ないため、導電膜上に第 1 の

セラミックシートを形成することができなかった。

【0159】

次いで、実施例 21 及び比較例 22 について、第 1 の実施例と同様の方法で界面剥離の有無を調べた。

【0160】

表 6 は各実施例及び比較例のセラミック層の仕様とその測定結果を示している。

【0161】

【表 6】

No.		セラミック層の仕様							導電膜の形成可否	界面剥離の有無
		導電膜（内部導体）間のシート構成						導電膜（内部導体）の膜厚（ μm ）		
		第1のシート（上層側）		第2のシート（中間層）		第1のシート（下層側）				
		バインダ量（重量部）	シート厚み（ μm ）	バインダ量（重量部）	シート厚み（ μm ）	バインダ量（重量部）	シート厚み（ μm ）			
実施例21		15	0.3	5	0.3	15	0.3	0.2	○	無
比較例	21	15	0.3	15	0.3	15	0.3	0.2	○	×
	22	5	0.3	5	0.3	5	0.3	0.2	×	—

この表 6 から明らかなように比較例 21 はバインダ含有量が多く、バインダの燃焼による熱分解ガスの排出が導電膜により阻害され、その結果、界面剥離が生じた。

【0162】

これに対し実施例 21 は第 1 のセラミックシートのバインダ含有量を多くし、第 2 のセラミックシートのバインダ含有量を第 1 のセラミックシートのバインダ含有量よりも少なくしているため、導電膜を形成することができ、また界面剥離も生じなかった。

【0163】

次に、第 1 の実施例と同様、実施例 21 について、セラミック焼結体の平均粒径、誘電体層の厚み T 、誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ 、抵抗率 ρ を測定した。

【0164】

表 7 はその測定結果を示している。

【0165】

【表 7】

No.	焼結体の平均粒径 (nm)	誘電体層の 厚み T (μm)	誘電特性		
			誘電率 ϵ (—)	誘電損失 $\tan\delta$ (%)	抵抗率 ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
実施例 21	99	0.6	1820	3.1	13.2
比較 例	21	—	—	—	—
	22	—	—	—	—

この表 7 から明らかなように実施例 21 では良好な誘電特性が得られることが分った。

【0166】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法は、導電膜と導電膜との間に複数枚のセラミックシートを介装して誘電体層を形成する積層セラミックコンデンサの製造方法であって、金属箔状の導電膜を薄膜形成法によりフィルム上に形成する導電膜形成工程と、セラミック原料粉末とバインダとを混練させたセラミックスラリーに成形加工を施し、第 1 及び第 2 のセラミックシートを作製するセラミックシート作製工程と、前記第 1 のセラミックシート的一方の面に前記導電膜を接合し、さらに、前記第 2 のセラミックシートが前記第 1 のセラミックシートの他方の面間で挟持されるように前記第 1 のセラミックシート、前記第 2 のセラミックシート、及び前記第 1 のセラミックシートを順次積層し、前記誘電体層となるべき生のセラミック層を内蔵した積層体を作製する積層体作製工程と、前記積層体を焼成して焼結体を得る焼成工程とを含み、前記第 2 のセラミックシートのバインダ含有量は、前記第 1 のセラミックシートのバインダ含有量よりも少量であるので、脱バインダ処理を行ってもバインダは効率良く除去することができ、第 1 のセラミックシートと導電膜との間で界面剥離が生じるのを回避することができる。

【0167】

また、前記積層体作製工程は、前記フィルム上に形成された前記金属箔状の導電膜を前記第1のセラミックシート的一方の面に転写する転写工程と、前記第1のセラミックシートの前記導電膜が転写されていない他方の面と少なくとも1枚以上の前記第2のセラミックシートとが密着するように該第1のセラミックシート、前記第2のセラミックシート、及び前記第1のセラミックシートを順次積層し、前記セラミック層を形成する生のセラミック層形成工程とを含むことにより、薄層化された誘電体層を形成することができる。

【0168】

また、前記セラミックシート作製工程は、前記導電膜形成工程によりフィルム上に形成された前記導電膜上で前記セラミックスラリーに成形加工を施して前記第1のセラミックシートを作製し、前記積層体作製工程は、前記第1のセラミックシートの前記導電膜が形成されていない導電膜非形成面と少なくとも1枚以上の前記第2のセラミックシートとが密着するように該第1のセラミックシート、前記第2のセラミックシート、及び前記第1のセラミックシートを順次積層し、前記生のセラミック層を形成することによっても、第1のセラミックシート上に導電膜が形成されたセラミック層を容易に作製することができる。しかも、この場合は、フィルムの使用量を削減することができる。

【0169】

さらに、上述したセラミックシート作製工程及び積層体作製工程に代えて、薄膜形成法によりフィルム上に形成された導電膜上に第1及び第2のセラミックグリーンシートを連続的に形成し、誘電体層となるべき積層体を内蔵した積層処理工程を含むことようにした場合であっても、導電膜上に容易に第1のセラミックシート及び第2のセラミックシートを作製することができ、誘電体層となるべき所望のセラミック層を形成することができる。しかも、この場合、大幅に基材のフィルムの使用量を削減することができる。

【0170】

また、前記誘電体層の厚みを $0.3 \sim 1.2 \mu\text{m}$ とすることにより、寸法精度が良好でしかも比較的低コストで誘電特性に優れた信頼性の高い積層セラミック

コンデンサを製造することができる。

【0 1 7 1】

このように本発明の製造方法によれば、積層体に焼成処理を施しても、内部導体とセラミックとの界面で剥離が生じることもなく、機械的強度や信頼性に優れ、且つ誘電特性に優れた積層セラミックコンデンサを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の製造方法で製造された積層セラミックコンデンサの模式断面図である。

【図 2】

本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法の一実施の形態（第 1 の実施の形態）を示す製造工程図である。

【図 3】

導電膜の形成手順を示す図である。

【図 4】

導電膜のセラミックシートへの転写手順を示す図である。

【図 5】

積層セラミックコンデンサの製造方法の第 2 の実施の形態を示す要部製造工程図である。

【図 6】

第 2 の実施の形態における第 1 のセラミックシートの形成手順を示す図である。

【図 7】

積層セラミックコンデンサの製造方法の第 3 の実施の形態を示す要部製造工程図である。

【図 8】

積層セラミックシートの形成手順を示す図である。

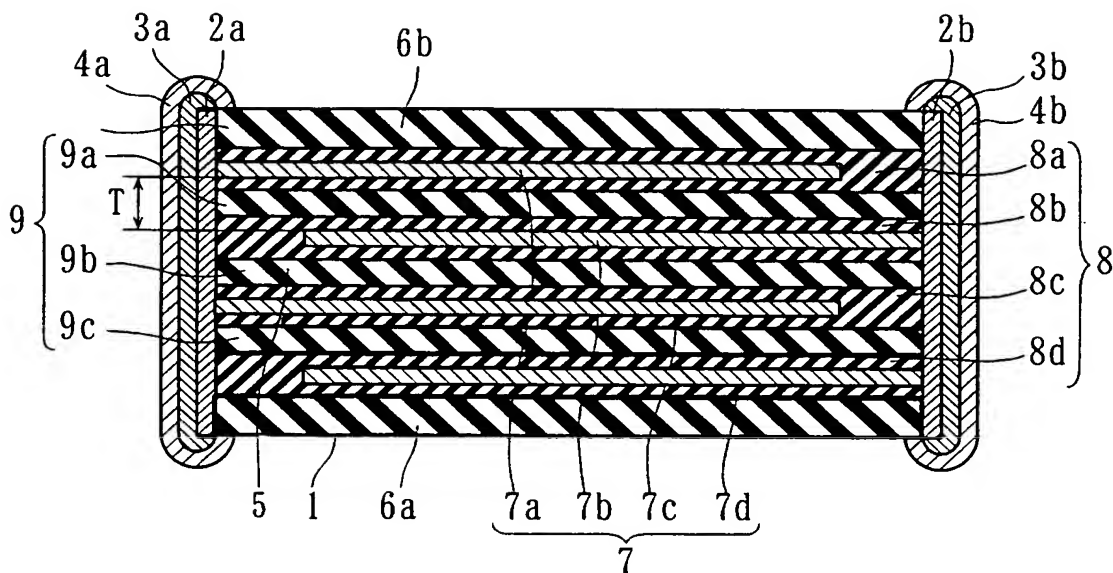
【符号の説明】

1 1 導電膜形成工程

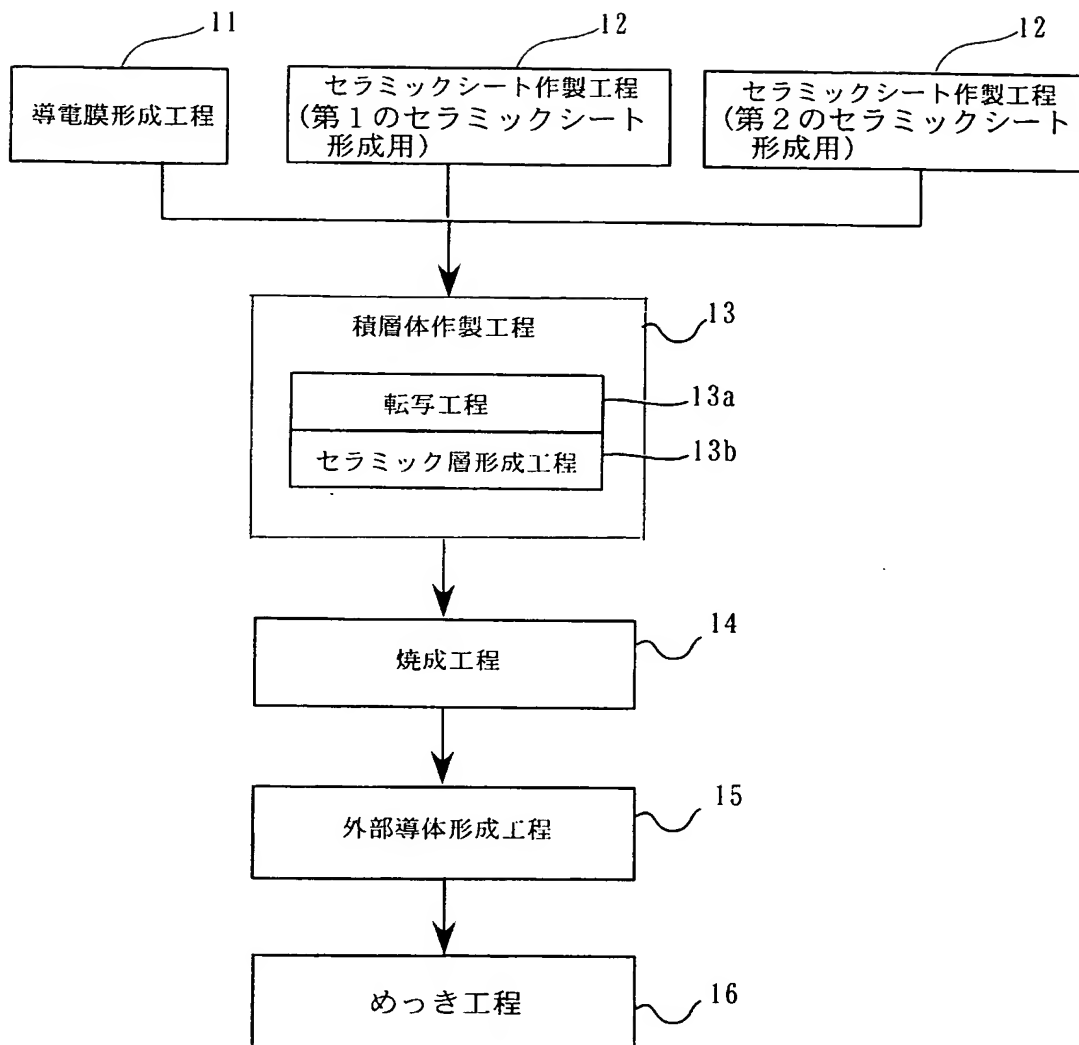
- 1 2 セラミックシート作製工程
- 1 3 積層体作製工程
 - 1 3 a 転写工程
 - 1 3 b セラミック層形成工程
- 1 4 焼成工程
- 1 5 外部導体形成工程
- 2 2 導電膜
- 2 9 導電膜
- 3 1 第 1 のセラミックシート
- 3 4 積層処理工程
 - 3 4 a 第 1 のシート成形工程
 - 3 4 b 第 2 のシート成形工程
 - 3 4 c 第 3 のシート成形工程
- 3 6 導電膜
- 4 1 a、4 1 a' 第 1 のセラミックシート
- 4 1 b 第 2 のセラミックシート

【書類名】 図面

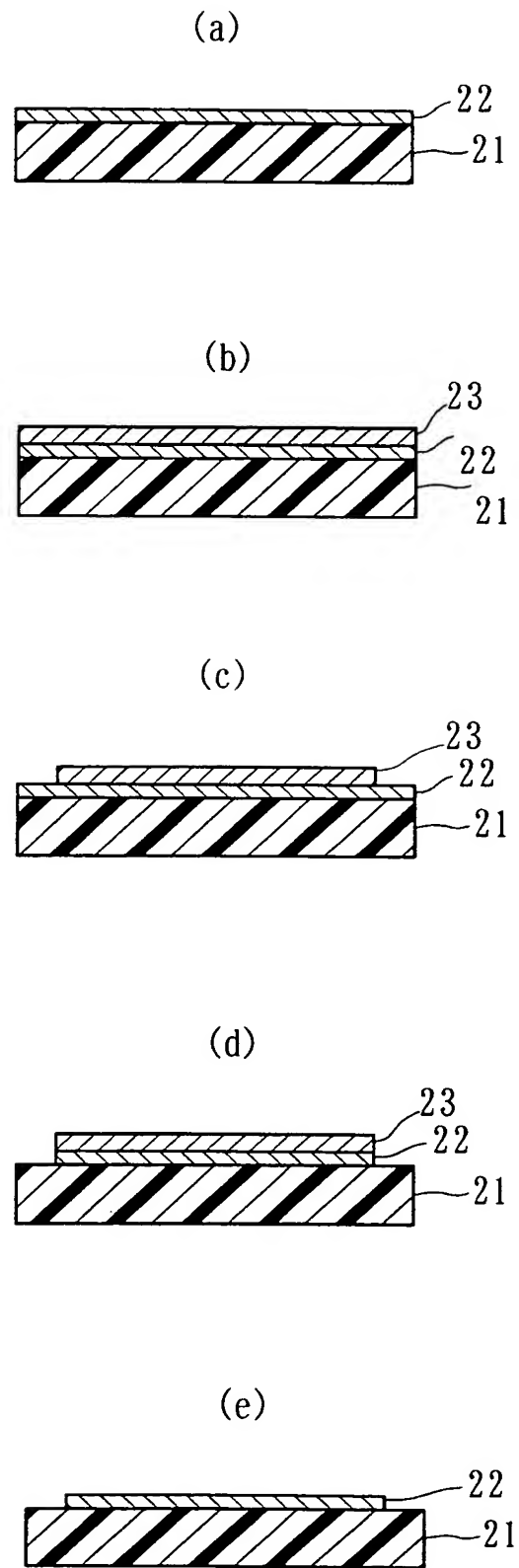
【図 1】



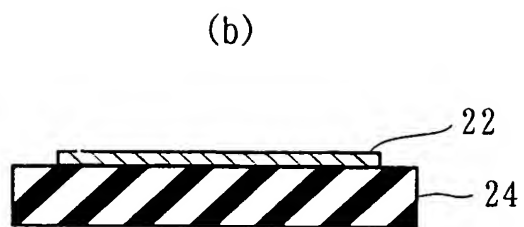
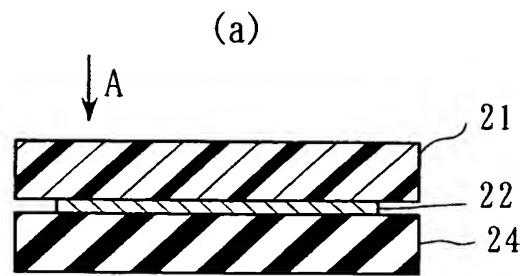
【図 2】



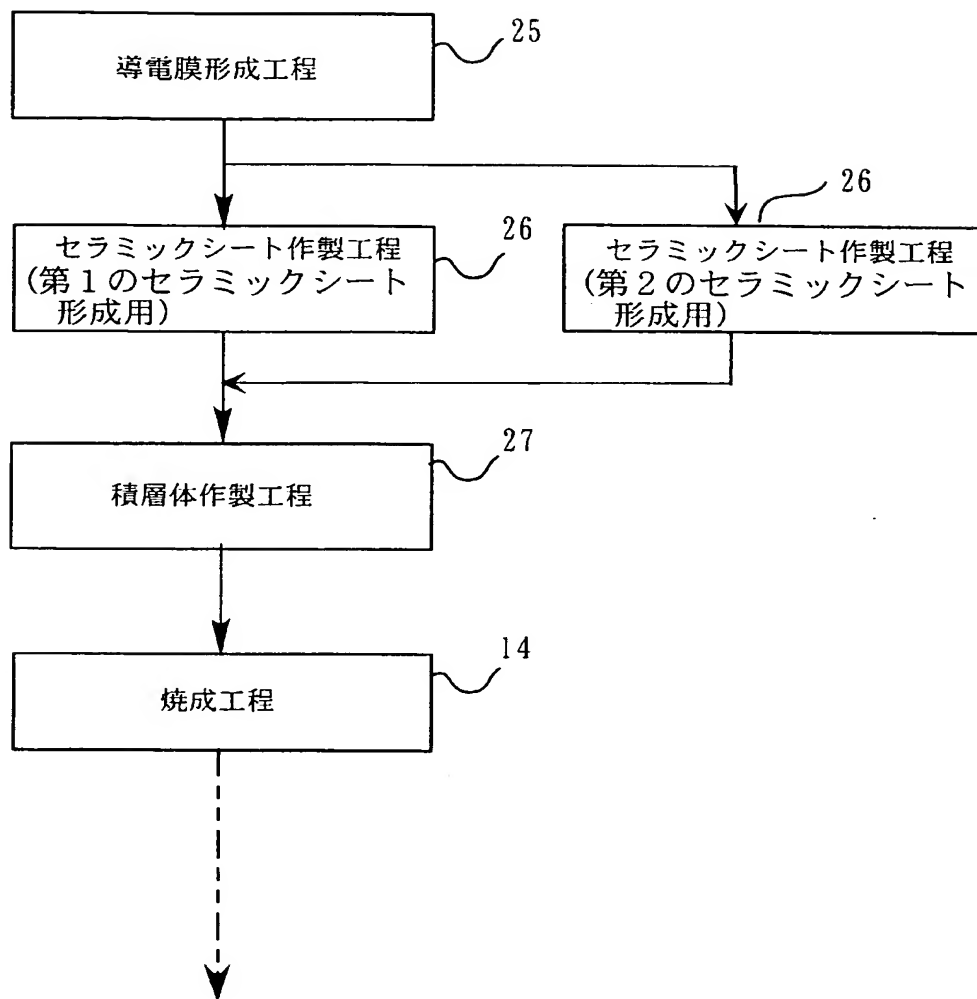
【図 3】



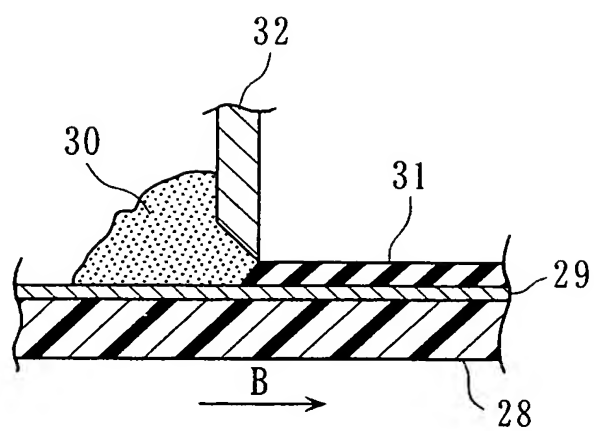
【図 4】



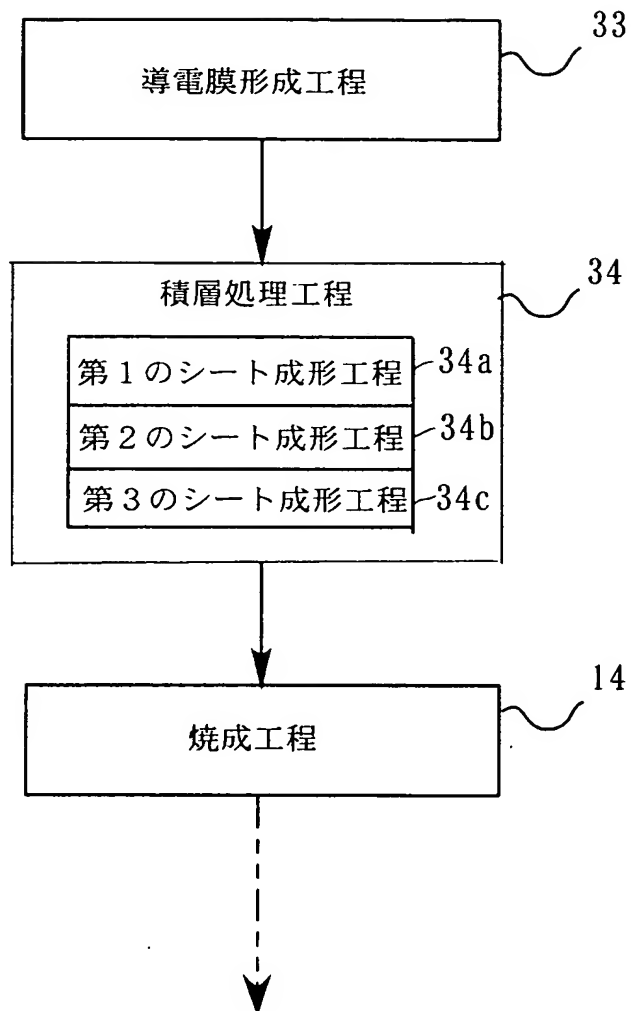
【図 5】



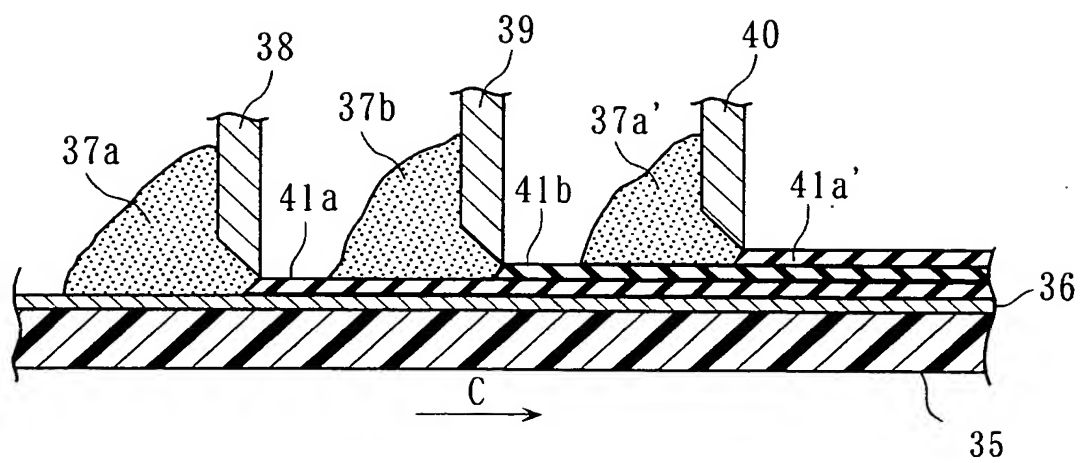
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 薄膜形成法で内部導体を形成し、誘電体層を薄膜化させた場合であっても内部導体とセラミック間で剥離が生じないようにする。

【解決手段】 導電膜形成工程 11 で薄膜形成法によりフィルム上に導電膜を形成し、セラミックシート作製工程 12 で第 2 のセラミックシートのバインダ量が第 1 のセラミックシートのバインダ量よりも少量となるように第 1 及び第 2 のセラミックシートを作製する。次いで、転写工程 13 a で第 1 のセラミックシートの一方の面に導電膜を転写し、セラミック層形成工程 13 b で導電膜が転写されていない第 1 のセラミックシートの他方の面と第 2 のセラミックシートとが密着するように第 1 のセラミックシート、第 2 のセラミックシート、及び第 1 のセラミックシートを積層し、セラミック層を内蔵した積層体を作製し、焼成工程 14、外部導体形成工程 15 等を経て積層セラミックコンデンサを製造する。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 3 3 4 5 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 2 3 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

氏 名

株式会社村田製作所